

0 / 529849  
PCT/JP03/12570  
31 MAR 2005  
01.10.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

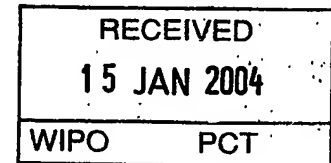
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年10月 1日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-324525  
[ST. 10/C]: [JP2002-324525]

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社松村石油研究所

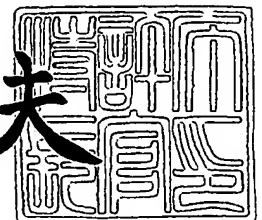


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3092081

【書類名】 特許願

【整理番号】 MOR-95

【提出日】 平成14年10月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C10M105/66

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区港島南町 5 丁目 5 番 3 号 株式会社  
                                松村石油研究所内

    【氏名】 赤田 民生

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区港島南町 5 丁目 5 番 3 号 株式会社  
                                松村石油研究所内

    【氏名】 小林 永芳

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区港島南町 5 丁目 5 番 3 号 株式会社  
                                松村石油研究所内

    【氏名】 藤井 祥伸

【特許出願人】

    【識別番号】 000146180

    【氏名又は名称】 株式会社松村石油研究所

    【代表者】 中野 正▲徳▼

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

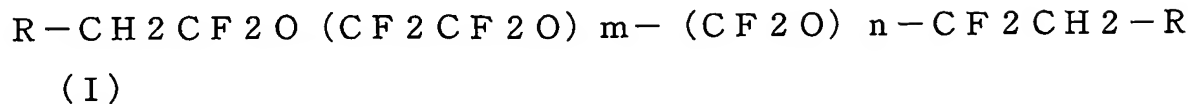
    【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 潤滑剤およびこれを用いた磁気ディスク

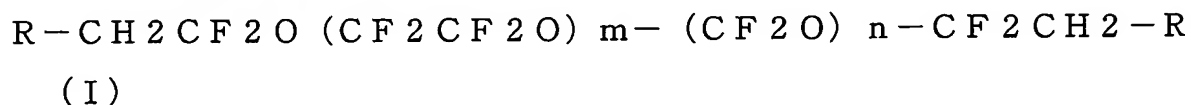
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式 (I)



(式中-Rは、-R<sup>1</sup>または-R<sup>2</sup>であり、かつ-Rのうち少なくとも1個は-R<sup>1</sup>である。ここで、-R<sup>1</sup>は水酸基を持つアミン官能基、-R<sup>2</sup>は-OHまたは水酸基を持たないアミン官能基であり、mは5～36の実数、nは4～30の実数である。)で表される化合物。

【請求項2】 支持体上に少なくとも記録層、保護層を形成し、その表面にパーフルオロポリエーテル構造を有する化合物からなる潤滑層を有する磁気ディスクにおいて、該潤滑層が下記一般式 (I)



(式中-Rは、-R<sup>1</sup>または-R<sup>2</sup>であり、かつ-Rのうち少なくとも1個は-R<sup>1</sup>である。ここで、-R<sup>1</sup>は水酸基を持つアミン官能基、-R<sup>2</sup>は-OHまたは水酸基を持たないアミン官能基であり、mは5～36の実数、nは4～30の実数である。)で表される化合物を含有することを特徴とする磁気ディスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アミノ基と水酸基を含むフッ素化合物およびアミノ基と水酸基を含むフッ素化合物を含有する潤滑剤、およびこれを用いた磁気ディスクに関する。さらに詳しくは、大容量記録媒体である磁気ディスクなどの記録媒体用の潤滑剤に使用される化合物およびそれを含有する潤滑剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

磁気ディスクの記録密度の増大に伴い、記録媒体である磁気ディスクと情報の

記録・再生を行うヘッドとの距離は殆ど接触するまで狭くなっている。磁気ディスク表面にはヘッドとの接触・摺動の際の摩耗を抑える目的で潤滑層が設けられている。この潤滑層は通常潤滑剤を磁気ディスク表面に塗布して形成している。

#### 【0003】

該潤滑剤としてはパーフルオロポリエーテルがヘッドとの粘着力が低く、低摩擦力の特徴を有する F o m b l i n 系化合物が主流である。F o m b l i n 系化合物の基本骨格は繰返し単位が  $(CF_2CF_2O)_m - (CF_2O)_n$  のパーフルオロポリエーテルである。

#### 【0004】

しかし、F o m b l i n 系のパーフルオロポリエーテルはヘッドの部材中の  $Al_2O_3$  がルイス酸としてパーフルオロポリエーテル鎖中の酸素原子と反応してその鎖を切断する（例えば、非特許文献1参照）。この切断が進行すると F o m b l i n 系のパーフルオロポリエーテルは低分子化し、最終的には磁気ディスク上から揮発する。

#### 【0005】

F o m b l i n 系のパーフルオロポリエーテルの分解を抑制する添加剤としてダウケミカル株式会社製 X-1 P が知られている。X-1 P は分子内にシクロホスファゼン環を有し、この環にフルオロフェノキシ基とトリフルオロメチルフェノキシ基が6個結合した構造である。

#### 【0006】

X-1 P の潤滑剤分解抑制効果はシクロホスファゼン環がパーフルオロポリエーテルに先立ち  $Al_2O_3$  と相互作用することで、パーフルオロポリエーテルの分解を抑制する（例えば、非特許文献2参照）。しかし、X-1 P は末端にメトキシ基またはエトキシ基を有するパーフルオロブタンを基本構造とする溶媒（例えば、3M株式会社製 HFE-7100, HFE-7200）にはある程度溶解するものの、通常潤滑剤の塗布に用いるパーフルオロカーボン系の溶媒には溶解しない。また、パーフルオロポリエーテルとの相溶性も低い。このため磁気ディスク表面の潤滑層が相分離を引起し、均一な潤滑層が形成されない。

#### 【0007】

さらに、X-1Pのような添加剤を使用することは、潤滑剤を塗布したディスクを製造する上で種々の問題が生じる。例えば、上記のように使用可能な溶剤が限定されることが考えられる。また、ディスクに潤滑剤をディップコート法により塗布する際、メインの潤滑剤と添加剤のディスク上への吸着力が異なる場合には、これらの化合物を溶剤に溶解させた浴槽中での各々の濃度が経時的に変化する。浴槽中での各成分の濃度が変化した場合、ディスク上に形成される潤滑層の成分比も変化することになり、ディスクの品質管理が困難かつ煩雑になるという問題が生じる。

#### 【0008】

一方、磁気ディスク装置においては、ドライブ装置の起動・停止方式として、ドライブ装置の停止、起動の際に磁気ヘッドがディスクに接触して触れ合うコンタクト・スタート・ストップ(CSS)方式が主流となっている。しかし、そのような磁気ディスク装置においては、ディスク起動時のディスクとヘッドの間には大きな粘着力がかかり、ヘッドがディスクと長時間接触した状態からディスクが再起動する際に高いスティクション(吸着)が発生してディスクが起動できなくなる恐れがある。このため、ディスク停止時にヘッドがディスク面外に退避するランプ・ロード・アンロード(L/U L)方式も採用されている。

#### 【0009】

近年、ディスク装置の高記録密化や高速処理化が加速してきており、これに対応してヘッドとディスクの距離(浮上量)を短く(低く)したり、ディスクの回転速度を速くする必要がある。ヘッドとディスクが接触しない機構となっているL/U L方式においても、低浮上量化や高速化に伴い、ヘッドとディスクの接触頻度が増大し潤滑剤がディスク表面からヘッドに移行したり、ディスク面外に飛散し、潤滑層が喪失する。その結果、ディスクの損傷に至ることがあるため、L/U L方式においては、ディスク表面との密着性が強い潤滑剤が望ましい。

#### 【0010】

このような潤滑剤として、分子内に極性基を複数個持つFomblin系のパーフルオロポリエーテル(Fomblin Zdol、Fomblin Z-Tetraol等)があるが、上述のようなAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との反応の結果、パーフル

オロポリエーテル鎖の切断・分解は進行し、最終的にディスク上から揮発する現象を回避できない。

【0011】

一方、分子内にパーフルオロポリエーテル鎖を有しているにもかかわらず A1203 による分解が抑制される化合物として、パーフルオロポリエーテルの末端がアルキルアミンである化合物の開示がある（例えば、特許文献1参照）。また、ヘッドへの移行が少ないアミン官能基を末端に有するパーフルオロポリエーテル系潤滑剤が開示されている（例えば、特許文献2参照）。当該特許文献に例示されているアミン官能基は、脂肪族、脂環族、芳香族およびそれらのアミン化合物である。しかし、該化合物は、ディスク表面との密着性に寄与する極性基成分が少なく、高速回転するディスク装置においては解決しなければならない課題である。

【0012】

以上のように、磁気ディスク装置の高性能化に向けて、潤滑剤および磁気ディスクの高性能化が従来以上に重要度を増している。

【0013】

【非特許文献1】

マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1992年、25巻、p. 6791-6799

【0014】

【非特許文献2】

プロシーディングズ オブ ザ マイクロメカニックス フォー インフォメーション アンド プレシジョン エクイップメント コンファレンス、東京、日本 (Proceedings of The Micromechanics for Information and Precision Equipment Conference, Tokyo, Japan)、1997年、p. 367-370

【0015】

【特許文献1】

米国特許第 6083600 号明細書

【0016】

【特許文献 2】

特開平 11-172268 号公報

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

現在、磁気ディスク用の潤滑剤は低飛散性と良好な摺動特性を有するパーフルオロポリエーテルを基本骨格とする誘導体が主に用いられている。情報の記録・再生の高速化を図るためディスクの回転数は近い将来 15,000 rpm 以上となる可能性が高い。ディスクの回転数が大きくなるにつれ潤滑剤の飛散が大きくなる傾向がある。これは高回転になるにつれディスクの回転速度が上昇するためだけでなく装置全体の温度の上昇も大きな因子になる。

【0018】

また、高回転で長期摺動を行うと潤滑剤が分解して、潤滑層が薄くなり十分な摺動特性を示さなくなり最終的にディスクの記録層の破壊に至る問題もある。さらに、ディスク表面とヘッドの粘着が大きいとディスクを回転させるスピンドルモーターに負担がかかりすぎてディスクの回転が停止してしまう。トルクの大きなスピンドルモーターを用いて強制的に回転させると、ヘッドの破壊やディスクの損傷を起こす可能性がある。ディスクの損傷は記録層の破壊につながるため装置の信頼性を確保する上でディスクへの吸着力が強く、かつ分解しにくい潤滑剤が必要である。

【0019】

さらに添加剤を併用することによるディスク製造上の煩雑さを回避するためにも、単独で利用できる潤滑剤の開発が重要となっている。

【0020】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するため種々の化合物を合成しその特性を検討した。

【0021】

その結果、F o m b l i n 系パーフルオロポリエーテル鎖の末端が水酸基を有

するアミンである化合物が上記課題を克服することを見出した。

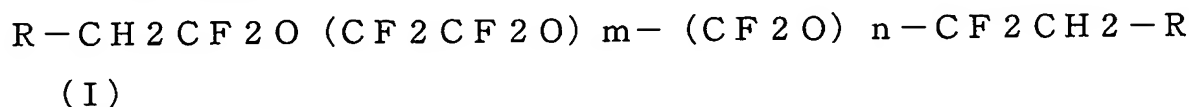
#### 【0022】

前記の F o m b l i n 系パーフルオロポリエーテルは繰返し単位が、 $(CF_2CF_2O)_m - (CF_2O)_n$  のパーフルオロポリエーテルである。該化合物を用いた磁気ディスクが高回転でのディスク装置に適することも見出した。

#### 【0023】

本発明の要旨は以下のように示される。

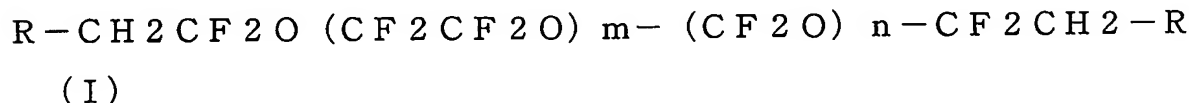
(1) 下記一般式 (I)



(式中  $-R$  は、 $-R^1$  または  $-R^2$  であり、かつ  $-R$  のうち少なくとも 1 個は  $-R^1$  である。ここで、 $-R^1$  は水酸基を持つアミン官能基、 $-R^2$  は  $-OH$  または水酸基を持たないアミン官能基であり、 $m$  は 5 ~ 36 の実数、 $n$  は 4 ~ 30 の実数である。) で表される化合物である。

#### 【0024】

(2) 支持体上に少なくとも記録層、保護層を形成し、その表面にパーフルオロポリエーテル構造を有する化合物からなる潤滑層を有する磁気ディスクにおいて、該潤滑層が下記一般式 (I)



(式中  $-R$  は、 $-R^1$  または  $-R^2$  であり、かつ  $-R$  のうち少なくとも 1 個は  $-R^1$  である。ここで、 $-R^1$  は水酸基を持つアミン官能基、 $-R^2$  は  $-OH$  または水酸基を持たないアミン官能基であり、 $m$  は 5 ~ 36 の実数、 $n$  は 4 ~ 30 の実数である。) で表される化合物を含有することを特徴とする磁気ディスクである。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

(1) 本発明のパーフルオロポリエーテル鎖の末端が水酸基を有するアミンである化合物について。



## 【0026】

## (1-1) 合成方法

まず、繰返し単位が  $(CF_2CF_2O)_m - (CF_2O)_n$  で両末端が水酸基のパーフルオロポリエーテル、ピリジン、ジメチルアミノピリジンおよびジクロロメタンを混合した溶液に、無水トリフルオロメタンスルホン酸を攪拌しながら室温下で滴下する。無水トリフルオロメタンスルホン酸の添加量はパーフルオロポリエーテルの2当量以上である。反応の終点をNMRで確認後、反応混合物からパーフルオロヘキサンで抽出することにより、目的とするトリフラートを得る。次いで、トリフラートにジエタノールアミン等の水酸基を有するアミン化合物および必要に応じてパーフルオロヘキサンを添加して還流温度で攪拌する。水酸基を有するアミン化合物の投入量はトリフラートの2当量以上である。投入したトリフラートが残っていないをNMRで確認し反応を完了させる。その後、反応混合物にパーフルオロヘキサンを添加し、ジクロロメタンおよびエタノールまたは水で洗浄し、目的物の化合物(I)を得る。両末端が水酸基のパーフルオロポリエーテルとしてはアウシモント社製 F o m b l i n Z d o l がある。この化学構造は、 $HO-CH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_m - (CF_2O)_n - CF_2CH_2OH$  であり、分子量分布があり、平均分子量は約1000~7000である。

## 【0027】

## (1-2) 水酸基を有するアミン末端基

本発明の化合物は、パーフルオロポリエーテル鎖の末端の少なくとも1つが水酸基を有するアミンである。水酸基を有するアミン末端基、即ち  $R^1$  としては、ジエタノールアミノ基、1-ピペラジンエタノール基、2-アニリノエタノール基などを挙げるができる。

## (1-3) 水酸基を有しないアミン末端基または水酸基

本発明のパーフルオロポリエーテル鎖の末端が水酸基を有するアミンである化合物は、少なくとも1つが水酸基を有するアミンであるが、他の末端は水酸基を有しないアミン末端基または水酸基であって良い。即ち  $R^2$  としてはジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジベンゾアミノ基などを挙げるができる。

## 【0028】

## (1-4) 用途

本発明のパーフルオロポリエーテル鎖の末端が水酸基を有するアミンである化合物の用途は磁気ディスク装置内の磁気ディスクの摺動特性を向上させるための潤滑剤としての用途が挙げられる。これは磁気ディスクとヘッドとの摩擦係数の低減が目的であるので、磁気ディスク以外にも記録媒体とヘッドとの間に摺動が伴う他の記録装置に対する用途も考えられる。また記録装置に限らず摺動を伴う部分を有する機器の潤滑剤としての用途も考えられる。更に F o m b l i n 系のパーフルオロポリエーテルの分解を抑制する効果も期待できるので潤滑剤の添加剤としての用途も挙げられる。

## 【0029】

## (1-5) 使用方法

本発明のパーフルオロポリエーテル鎖の末端が水酸基を有するアミンである化合物を用いて潤滑層を形成するにはバルクの状態では表面に塗布する方法もあるが、必要以上に厚く付着してしまうことがある。この場合は溶剤に希釈して塗布する。溶媒は含フッ素のものが本発明の化合物との相溶性が良好である。例えば 3M 株式会社製 H F E - 7 1 0 0, H F E - 7 2 0 0、デュポン株式会社製バートレル X F 等が挙げられる。なお磁気ディスクの潤滑剤として用いる際は一般に塗布法による。

## 【0030】

## (2) 磁気ディスクについて

## (2-1) 磁気ディスクの構成

図 1 に本発明の磁気ディスクの断面の模式図を示す。

## 【0031】

本発明の磁気ディスクは、まず支持体 1 上に少なくとも 1 層以上の記録層 2、その上に保護層 3、更にその上に本発明の化合物を含有する潤滑層 4 を最外層として有するという構成である。

## 【0032】

支持体としてはアルミニウム合金、ガラス等セラミックス、ポリカーボネート

等が挙げられる。

### 【0033】

磁気ディスクの記録層である磁性層の構成材料としては鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性体を形成可能な元素を中心として、これにクロム、白金、タンタル等を加えた合金、又はそれらの酸化物が挙げられる。これらはメッキ法、或いはスパッタ法等で形成される。

### 【0034】

保護層はカーボン、SiC、SiO<sub>2</sub>等の材質が挙げられる。これらは主にスパッタ法で形成される。また保護層をスパッタ法で製膜する場合、Ar/N<sub>2</sub>ガス雰囲気下で行うことで保護層の硬度を高めることが可能である。

### 【0035】

ところでディスクの表面には1～3nm程度の突起のあるものと平滑なものがある。突起の有無は磁気ディスク装置の構成によって異なる。CSS方式の場合はディスク起動時のディスクとヘッドの間に大きな粘着力がかかる恐れがあるため、この方式のディスクにはこの粘着力を小さくするため突起が設けられている。

### 【0036】

一方Load/Unload方式の場合はディスク起動時のディスクとヘッドの間に粘着力が発生することはないので突起の無い平坦なディスクを用いることができる。

### 【0037】

#### (2-2) 潤滑層の形成方法

次に潤滑層の形成方法を記述する。現在潤滑層の厚さは約1～2nmであるため、粘性が40℃で20mm<sup>2</sup>/sec程度のバルクのパーフルオロエーテルを塗布したのでは膜厚が大きくなりすぎる恐れがある。そこで塗布の際は溶媒に溶解したものを用いる。本発明の化合物を潤滑剤として用いる場合も潤滑剤の添加剤として用いる場合も溶媒に溶解した方が必要な膜厚に制御しやすい。但し、濃度は塗布方法・条件、添加割合等により異なる。塗布方法はディップ法、スピコート法等が挙げられる。

## 【0038】

用いる溶媒はパーフルオロポリエーテルおよび本発明の化合物を溶解するものを選択する。具体的には3M社製PF-5060, PF-5080, HFE-7100, HFE-7200、デュポン社製のバートレルXF等の含フッ素溶媒が挙げられる。

## 【0039】

## (2-3) 応用

本発明の磁気ディスクは、ディスクを格納し、情報の記録・再生・消去を行うためのヘッドやディスクを回転するためのモーター等が装備されている磁気ディスクドライブとそのドライブを制御するための制御系からなる磁気ディスク装置に应用できる。このような磁気ディスク装置では磁気ディスクを回転させるモーターから生じる発熱でハードディスクドライブ内の温度はかなり上がっている。このような状態でヘッドとディスク表面が摺動状態にある。

## 【0040】

本発明の磁気ディスク、およびそれを応用した磁気ディスク装置の用途としては電子計算機、ワードプロセッサ等の外部メモリーが挙げられる。またナビゲーションシステム、ゲーム、携帯電話、PHS等の各種機器、及びビルの防犯、発電所等の管理・制御システムの内部・外部メモリー等にも適用可能である。

## 【0041】

## &lt;作用&gt;

本発明のパーフルオロポリエーテル鎖の末端が水酸基を有するアミンである化合物が潤滑剤飛散低減、潤滑剤分解抑制を同時に付与できたことにより、該潤滑剤を用いて形成された潤滑層を有する磁気ディスクを提供でき、該磁気ディスクを装着した磁気ディスク装置により高速の記録再生が可能となる。

## 【0042】

本発明のパーフルオロポリエーテル鎖の末端が水酸基を有するアミンである化合物が高い吸着性を有し潤滑剤の飛散を低減できる理由は、水酸基及びアミノ基の両方がディスク上の保護膜と強固な吸着作用を起こすためと考えられ、また分解が抑制されるのは、分子内に存在するアミノ基がルイス塩基として働き、パー

フルオロポリエーテルに先立ち  $Al_2O_3$  と相互作用することで、パーフルオロポリエーテルの分解を抑制すると考えられる。

#### 【0043】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0044】

##### 実施例 1

$(HOCH_2CH_2)_2N-CH_2CF_2O(CF_2CF_2O)_m-(CF_2O)_n-CF_2CH_2-N(CH_2CH_2OH)_2$  [化合物 1] の合成。

#### 【0045】

末端にヒドロキシル基を有するパーフルオロポリエーテルであるアウシモント社製 Fomblin Z-DOL (10.0 g)、ピリジン (8.7 g)、ジメチルアミノピリジン (1.8 g) およびジクロロメタン (50 ml) を攪拌混合する。この溶液に対して、無水トリフルオロメタンスルホン酸 (13.9 g) をゆっくりと添加し、室温にて 48 時間攪拌を継続する。NMR により反応の終点を確認し、攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にパーフルオロヘキサン (90 ml) を添加し、ジクロロメタンとエタノールの混合溶液を用いて洗浄する。蒸留によりパーフルオロヘキサンを除去して、目的とするトリフレート (10.3 g) を得た。得られたトリフレート (10.0 g) とジエタノールアミン (8.0 g) を、105℃で 48 時間攪拌を継続する。NMR により反応の終点を確認し、加熱攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にバートレル XF (30 ml) を添加し、水とメタノールの混合溶液を用いて洗浄する。蒸留によりバートレル XF を除去して、目的とする化合物 1 (9.0 g) を得た。

#### 【0046】

元素分析は化合物 1 が完全燃焼しないため求められなかった。以下に合成方法を示す化合物 (化合物 2 ~ 4) も完全燃焼しないため求められなかった。この原因はこれら化合物のフッ素含有量が大きいと推定される。

#### 【0047】

よって本発明の化合物の分析結果はNMRのみ示す。

$^1\text{H}$ -NMR (溶媒: パーフルオロポリエーテル、基準物質: テトラメチルシラン。) :

$\sigma = 3.0 \text{ ppm}$  [8H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]_2$ ],

$3.2 \text{ ppm}$  [4H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]_2$ ],

$3.6 \text{ ppm}$  [8H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]_2$ ],

$5.0 \text{ ppm}$  [4H, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]_2$ ]

#### 【0048】

$^{19}\text{F}$ -NMR (溶媒: なし、基準物質: 生成物中の $\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$ を $-125.9 \text{ ppm}$ とする。) :

$\sigma = -72.8, -75.1 \text{ ppm}$  [4F, Rf- $[\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]_2$ ]

#### 【0049】

#### 実施例 2

ピペラジンエタノールを末端に有する化合物 [化合物 2] の合成。

実施例 1 に記載の方法にて得られてトリフレート (10.0 g) と 1-ピペラジンエタノール (6.5 g) を、 $105^\circ\text{C}$  で 48 時間攪拌を継続する。NMR により反応の終点を確認し、加熱攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にバートレル XF (30 ml) を添加し、水とメタノールの混合溶液を用いて洗浄する。蒸留によりバートレル XF を除去して、目的とする化合物 2 (7.2 g) を得た。

化合物 2 の化学構造は、実施例 1 と同様に、NMR により確認した。

#### 【0050】

#### 実施例 3

$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})$

)  $n\text{-CF}_2\text{CH}_2\text{-OH}$  [化合物 3] の合成。

実施例 1 に記載の方法にて得られたトリフレート (10.0 g) とジエタノールアミン (4.0 g) を、105℃で48時間攪拌を継続する。NMRにより反応の終点を確認し、加熱攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にバートレル XF (30 ml) を添加し、水とメタノールの混合溶液を用いて洗浄する。カラムクロマトグラムによる精製を行った後、蒸留によりバートレル XF を除去し、目的とする化合物 3 (2.0 g) を得た。

化合物 3 の化学構造は、実施例 1 と同様に、NMR により確認した。

#### 【0051】

比較例 1 (米国特許 6083600 号明細書に記載の化合物)

$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N-CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m\text{-}(\text{CF}_2\text{O})_n\text{-CF}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  [化合物 4] の合成。

末端にヒドロキシル基を有するパーフルオロポリエーテルであるアウシモント社製 Fomblin Z-DOL (10.0 g)、ピリジン (8.7 g)、ジメチルアミノピリジン (1.8 g) およびジクロロメタン (50 ml) を攪拌混合する。この溶液に対して、無水トリフルオロメタンスルホン酸 (13.9 g) をゆっくりと添加し、室温にて48時間攪拌を継続する。NMRにより反応の終点を確認し、攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にパーフルオロヘキサンを添加し、ジクロロメタンとエタノールの混合溶液を用いて洗浄する。蒸留によりパーフルオロヘキサンを除去して、目的とするトリフレート (10.3 g) を得た。得られたトリフレート (10.0 g) とジプロピルアミン (7.2 g) を、還流温度下で48時間攪拌を継続する。NMRにより反応の終点を確認し、加熱攪拌を終了する。その後、得られた反応混合物中にパーフルオロヘキサンを添加し、ジクロロメタンとエタノールの混合溶液を用いて洗浄する。カラムクロマトグラムによる精製を行った後、蒸留によりパーフルオロヘキサンを除去し、目的とする化合物 3 (9.0 g) を得た。

化合物 4 の化学構造は、実施例 1 と同様に、NMR により確認した。

#### 【0052】

試験例 1 ポンド率の測定

実施例 1～3 及び比較例 1 で合成した化合物（化合物 1～4）をそれぞれ 3 M 社製 HFE-7100 に溶解する。この溶液の化合物 1～4 の濃度はいずれも 0.1 重量%である。直径 2.5 インチの磁気ディスクをこの溶液に 1 分間浸漬し、速度 2 mm/s で引き上げた。その後 100℃の恒温槽に 20 分間この磁気ディスクを入れ、溶媒である HFE-7100 を揮発させる。この後、エリプソメーターでディスク上の化合物の平均膜厚を測定する（この膜厚を  $f$  Å とする。）次に、このディスクを HFE-7100 中に 10 分間浸漬し、速度 4 mm/s で引き上げた後、室温下で静置し溶媒を揮発させる。この後、ディスク上に残った化合物の平均膜厚をエリプソメーターで測定する（この膜厚を  $b$  Å とする。）ディスクとの密着性の強弱を示す指標として、一般に用いられているボンド率を採用した。ボンド率は、下記式で表される。

## 【0053】

$$\text{ボンド率 (\%)} = 100 b / f$$

## 【0054】

また比較のためアミノ基を含まないパーフルオロポリエーテルとして、アウシメント社製 Fomblin Zdol を上記と同様にボンド率を測定した。なお Fomblin Zdol (Zdol-4000) を今後化合物 5 と記述する。

$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m-(\text{CF}_2\text{O})_n-\text{CF}_2\text{CH}_2-\text{OH}$  [化合物 5]

## 【0055】

これらの化合物のボンド率を測定した。結果を表 1 に示す。これらの結果から本発明のアミノ基と水酸基を含むパーフルオロポリエーテル化合物は、磁気ディスクとの密着性が大きく、強い吸着力で結合した潤滑層を形成できるという効果が確認された。

## 【0056】



【表 1】

表 1

試 料	ボンド率 (%)
化合物 1 (実施例 1 の化合物)	4 5
化合物 2 (実施例 2 の化合物)	4 2
化合物 3 (実施例 3 の化合物)	4 5
化合物 4 (比較例 1 の化合物)	2 1
化合物 5 ( Fomblin Zdol5000 )	1 7

## 【0057】

## 試験例 2 酸化アルミニウムに対する耐分解性の測定

実施例 1～3 及び比較例 1 で合成した化合物 (化合物 1～4) 並びに化合物 5 のそれぞれに 20 重量%の酸化アルミニウム (和光純薬工業 (株) 製、 $\alpha$ -アルミナ、 $0.5 \mu\text{m}$ ) を入れ、振とう器を用いて 15 分以上混合した試料を用いて、酸化アルミニウムの有無による熱挙動の比較を熱分析装置 (TG/DTA) を使用して実施した。試験は、試料 20 mg を白金製容器に入れ、窒素雰囲気下、 $250^\circ\text{C}$  の一定温度で加熱し、化合物の重量減少の経時変化を調べた。

## 【0058】

結果を表 2 に示す。表 2 から明らかなように、本発明のアミノ基と水酸基を含むパーフルオロポリエーテル化合物は、酸化アルミニウムによる耐分解性に優れていることが確認された。

## 【0059】

【表 2】

表 2

試 料	重量減少率 (%)			
	アルミナなし		アルミナあり	
	100 分 後	200 分 後	100 分 後	200 分 後
化合物 1 (実施例 1 の化合物)	5	8	6	1 1
化合物 2 (実施例 2 の化合物)	5	9	7	1 1
化合物 3 (実施例 3 の化合物)	6	9	7	1 2
化合物 4 (比較例 1 の化合物)	1 0	2 0	1 1	2 3
化合物 5 (Fomblin Zdol5000)	1 5	2 8	3 3	1 0 0

## 【0060】

## 実施例 5

実施例 4 と同様にして濃度 0.1 重量%の化合物 1～3 の HFE-7100 溶液を調製する。直径 3 インチの Al 合金製ディスクの表面に磁性層を有するハードディスクの表面にカーボン層（層厚；約 15 nm）をスパッタ蒸着法で形成した。カーボン層は DLC 保護膜である。このディスクを上記 HFE 溶液に 1 分間浸漬し、速度 2 mm/s で引き上げた。その後 100℃の恒温槽に 20 分間放置することで化合物 1～3 からなる潤滑層を表面に形成した磁気ディスクを作製した。この潤滑層の平均膜厚は平均 20～25 Å である。また比較のため化合物 5 からなる潤滑層を形成した磁気ディスクも作製した。潤滑層形成は化合物 1～3 と同様の方法であるが溶液の濃度（0.2 重量%）のみ異なる。こうして形成された潤滑層の平均膜厚は 22 Å である。

## 【0061】

こうして形成された磁気ディスクをランプロード機能を取り付けた CSS テスターに装着し、ヘッドをディスク外に待機させた状態にして回転数 12,000 rpm で 1,000 時間連続回転させた後、ヘッドをディスク上に移動させヘッド荷重 2 g、回転数 12,000 rpm でヘッドをディスクと摺動し、回転時の摩擦力を測定した。

## 【0062】

化合物 1～3 を塗布した磁気ディスクの摩擦力はいずれも 2 g 以下であった。  
しかし化合物 5 を塗布した磁気ディスクの摩擦力は 5 g 以上であった。

## 【0063】

これら磁気ディスク表面を顕微鏡で観察したところ化合物 5 を塗布した磁気ディスクではヘッドとの接触部分には摺動したことを示す痕跡がついた。これは DLC 保護膜が削れていることを示している。化合物 1～3 を塗布した磁気ディスク表面には上記摺動痕は観察されなかった。

## 【0064】

これら磁気ディスクの 1, 000 時間回転した後の潤滑層の厚さを調べた結果、化合物 1～3 からなる潤滑層はいずれも 1, 000 時間回転後に初期膜厚の 8 割以上の 18 Å 以上を確保していた。しかし化合物 5 からなる潤滑層は 1, 000 時間回転後に初期膜厚の 3 割以下の 6 Å になった。潤滑層が薄くなるということは磁気ディスクの回転によって潤滑層を構成している化合物が飛散するために起こる現象である。平均膜厚が 6 Å 程度まで減少すると表面上の部分的には化合物の全く存在しない箇所がでてくる。即ち潤滑層に部分的に欠陥が生じるためにその潤滑性が大幅に低下し摩擦力が大きくなったと考えられる。

## 【0065】

さらに 1, 000 時間回転後のヘッドの摺動面を XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) で元素分析したところ、化合物 5 を潤滑層としたディスクと摺動していたヘッドは、Al-F の結合由来のシグナルが強く観察され、パーフルオロエーテルがヘッド表面の Al と反応し分解したことが示唆された。これに比べ化合物 1～3 を潤滑層としたディスクと摺動していたヘッドは Al-F の結合由来のシグナルは検出されなかった。このことから、化合物 1～3 は化合物 5 に比べて分子内のパーフルオロポリエーテル鎖がヘッド部材中の Al 化合物により分解しにくいものと推察される。

## 【0066】

以上の結果より、本発明のアミノ基と水酸基を含むパーフルオロポリエーテル化合物は極めて低飛散性の磁気ディスク用潤滑剤として機能する効果が認められ

た。

### 【 0 0 6 7 】

#### 【発明の効果】

本発明のパーフルオロポリエーテル鎖の末端が水酸基を有するアミンである化合物は従来困難であった潤滑剤飛散低減、潤滑剤分解抑制という 2 つの課題を同時に達成する潤滑剤を提供する。また、本発明の化合物を潤滑剤として用いた磁気ディスクは高回転での連続回転にも耐える効果を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

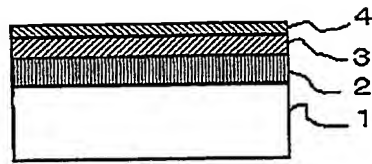
本発明の磁気ディスクの構成を示す断面模式図である。

#### 【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 記録層
- 3 保護層
- 4 潤滑層

【書類名】 図面

【図 1】

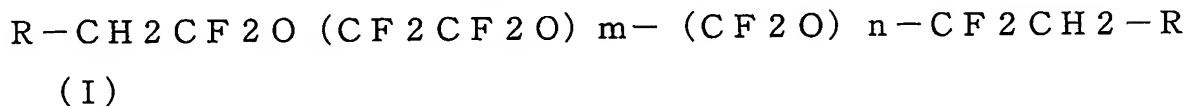


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ディスクが高回転で作動しても飛散せず、かつ分解されることがない磁気ディスク用の潤滑剤に好適に用いられる化合物を提供すること。および、上記化合物を潤滑層に用いた磁気ディスクを提供すること。

【解決手段】 (1) 下記一般式 (I)



(式中-Rは、-R<sup>1</sup>または-R<sup>2</sup>であり、かつ-Rのうち少なくとも1個は-R<sup>1</sup>である。ここで、-R<sup>1</sup>は水酸基を持つアミン官能基、-R<sup>2</sup>は-OHまたは水酸基を持たないアミン官能基であり、mは5～36の実数、nは4～30の実数である。)で表される化合物。

(2) 支持体上に少なくとも記録層、保護層を形成し、その表面にパーフルオロポリエーテル構造を有する化合物からなる潤滑層を有する磁気ディスクにおいて、該潤滑層が上記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とする磁気ディスク。

【選択図】 図1

特願 2002-324525

出願人履歴情報

識別番号

[000146180]

1. 変更年月日

2001年 6月 1日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県神戸市中央区港島南町5丁目5番3号

氏 名

株式会社松村石油研究所